

УДК 541.64:542.944

ХЛОРПРОИЗВОДНЫЕ СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА

© 2006 г. М. И. Абдуллин*, А. Б. Глазырин*, Р. Н. Асфандияров*,
В. Р. Ахметова*, В. Н. Забористов**

*Башкирский государственный университет
450014 Уфа, ул. Мингажева, 100

**Открытое акционерное общество “Ефремовский завод синтетического каучука”
301840 Ефремов Тульской обл., ул. Строителей, 2

Поступила в редакцию 12.10.2005 г.
Принята в печать 01.12.2005 г.

Показана возможность получения хлорсодержащих полимерных продуктов на основе синдиотактического 1,2-полибутиадиена за счет введения в состав макромолекул атомов хлора по двойным углерод-углеродным связям. Функционализация полидиена атомами галогена вызывает существенное изменение вязкости растворов, текучести расплава, термостабильности полимерного продукта. Хлорпроизводные синдиотактического 1,2-полибутиадиена могут быть использованы в составе полимерных композиций на основе ПВХ в качестве высокомолекулярных добавок, улучшающих реологические свойства полимерных компаундов.

Один из методов модификации полимеров – введение функциональных групп в макромолекулы по реакционноспособным центрам. Удобным объектом для химической модификации макромолекул с целью придания полимеру новых свойств является синдиотактический 1,2-ПБ, который в отличие от 1,4-ПБ проявляет свойства термоэластопласта [1]. Синдиотактический 1,2-ПБ содержит боковые виниловые фрагменты, что предопределяет достаточно высокую реакционную способность полимера и позволяет осуществлять полимераналогичные превращения.

Введение атомов хлора в макроцепи полимеров, как правило, улучшает их адгезионные свойства, повышает совместимость с другими полимерами, увеличивает масло- и бензостойкость [2]. Это открывает возможность получения на основе синдиотактического 1,2-ПБ полимерных продуктов, обладающих дополнительным комплексом полезных свойств.

Цель настоящей работы – функционализация синдиотактического 1,2-ПБ путем введения в макромолекулы полидиена атомов хлора и изучение свойств полученных полимерных продуктов.

E-mail: PMSV@bsu.bashedu.ru (Абдуллин Марат Ибрагимович).

Использовали синдиотактический 1,2-ПБ с $M_n = 52.6 \times 10^3$ и степенью синдиотактичности 53%, имеющий следующие характеристики: $T_{пл} = 105^\circ\text{C}$, $M_w/M_n = 2.22$, степень кристалличности 18%.

Микроструктуру исходного 1,2-ПБ и его хлорпроизводных анализировали методами ЯМР ^1H на приборе “Tesla BS-467” и ЯМР ^{13}C на приборе “Bruker AM-300”, ИК-спектры снимали на приборе “Specord IR-75”.

Вязкость растворов полимеров в хлороформе измеряли с помощью вискозиметра Уббелоде при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Значения характеристической вязкости $[\eta]$ находили двойной экстраполяцией $\eta_{уд}/c$ и $\ln \eta_{отн}/c$ к $c \rightarrow 0$, где c – концентрация раствора (г/дл), $\eta_{уд}$ и $\eta_{отн}$ – удельная и относительная вязкости соответственно [3].

ТГА образцов полимеров проводили на дериватографе Q-1000 фирмы МОМ (навеска полимера 100 мг, скорость подъема температуры 5 град/мин, атмосфера – воздух). Время термостабильности полимеров находили методом “конгогрот” при 175°C [4].

Массовую долю хлора в полимерных образцах определяли по Шенигеру [5].

Реологические свойства полимеров изучали методом капиллярной вискозиметрии на приборе ИИРТ (капилляр длиной 8 мм, диаметром 2.09 мм).

Процесс хлорирования осуществляли барботированием газообразного хлора в раствор синдиотактического 1,2-ПБ в органическом растворителе (CHCl_3 , CCl_4). После окончания хлорирования реакционную массу продували азотом, полимер высаждали этанолом, фильтровали и сушили под вакуумом до постоянной массы.

Степень функционализации полимера рассчитывали по формуле

$$\alpha = [w(\text{Cl})/56.8] \times 100\%,$$

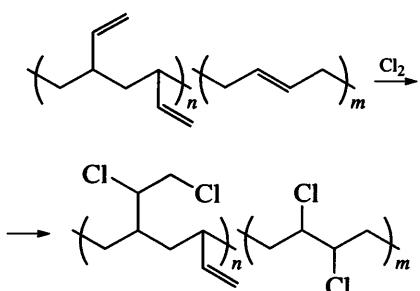
где $w(\text{Cl})$ – фактическое содержание хлора в хлорированном полимере, мас. %; 56.8 – расчетное количество хлора в полимере при 100%-ной его функционализации по двойным связям $>\text{C}=\text{C}<$, мас. % (соответствует присоединению двух атомов хлора по связи $>\text{C}=\text{C}<$ полидиена в каждом элементарном звене макромолекулы).

В спектре ЯМР ^{13}C исходного 1,2-ПБ присутствуют характерные сигналы атомов углерода винильной группы боковой цепи (триплет – 115.1 м.д., дуплет – 143.2 м.д.), а также углеродных атомов линейной цепи макромолекулы (дуплет – 39.0 м.д., триплет – 41.7 м.д.). Кроме того, в спектре наблюдаются сигналы олефиновых атомов углерода в области 127.9–130.9 м.д., которые свидетельствуют о наличии 1,4-звеньев *цис*- и *транс*-конфигураций в макроцепях. Содержание 1,4-звеньев в полидиене, по данным ЯМР-спектров, составляет ~15%.

Функционализацию 1,2-ПБ осуществляли путем присоединения хлора по двойным углерод-углеродным связям полидиена. Реакцию проводили при 10–20°C в темноте для исключения возможного замещения атома водорода у аллильного третичного атома углерода в полидиене. Данные ИК- и ЯМР-спектров однозначно указывают на присутствие атомов хлора в макромолекулах хлорированных образцов. В ИК-спектрах появляются сигналы в области 710–770 cm^{-1} , характерные для связи C-Cl. Для групп CH_2Cl и CHCl в спектре ПМР характерны сигналы при 3.6 и 4.0 м.д. в виде мультиплетов. В спектрах ЯМР ^{13}C хлорированных продуктов появляются сигналы, соответствую-

ющие группам CH_2Cl (62.6 м.д.) и CHCl (45.3 м.д.); одновременно наблюдается уменьшение интенсивности сигналов в области 115–143 м.д., характерных для олефиновых углеродных атомов.

Процесс хлорирования синдиотактического 1,2-ПБ с учетом установленной для него микроструктуры может быть описан схемой



Синтезированы хлорированные полидиены с содержанием хлора 7–56 мас. % с выходом 85–96%. Следует отметить, что уже на начальной стадии хлорирования полимера в спектрах ЯМР ^{13}C исчезают сигналы олефиновых углеродных атомов 1,4-звеньев (127.9–130.9 м.д.). Это можно объяснить высокой реакционной способностью двойной связи $>\text{C}=\text{C}<$ в 1,4-звеньях вследствие индукционного эффекта [6].

Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что присоединение хлора по двойным углерод-углеродным связям полидиена происходит достаточно легко. При этом удается осуществить практически исчерпывающее хлорирование олефиновых связей не только в линейной, но и в боковой цепи макромолекул 1,2-ПБ и получить полимерные продукты с содержанием хлора до 56 мас. %, что соответствует степени функционализации ~99%.

Растворы хлорированного полидиена в хлороформе обладают заметно меньшей вязкостью, чем исходного 1,2-ПБ, причем увеличение содержания хлора в полимере приводит к закономерному снижению характеристической вязкости хлорсодержащего 1,2-ПБ (табл. 1). Наблюданная картина, по-видимому, обусловлена изменением термодинамического сродства хлорированного полимера к использованному растворителю (хлороформу).

Реологические свойства расплавов хлорированных полидиенов изучали в интервале 140–170°C при нагрузке 49 и 69 Н. В качестве кrite-

рия реологических свойств полимеров использовали ПТР. Как видно из рис. 1, увеличение степени хлорирования синдиотактического 1,2-ПБ приводит к заметному снижению ПТР полимера. Уменьшение ПТР происходит из-за усиления межмолекулярного взаимодействия в результате появления полярных атомов хлора в макромолекулах модифицированного 1,2-ПБ.

Необходимо отметить, что текучесть расплава полимерного продукта зависит от продолжительности предварительной термической экспозиции модифицированного полимера при температурах выше 140°C. С увеличением времени термостатирования полимера величина ПТР снижается, причем тем в большей степени, чем выше температура и содержание хлора в образце полидиена (рис. 2). Последнее, по-видимому, связано с протеканием при повышенных температурах реакций деструкции хлорированного 1,2-ПБ, сопровождающихся процессами дегидрохлорирования и сшивания макромолекул, что вызывает снижение текучести полимерных расплавов.

Действительно, оценка термостабильности хлорированных образцов синдиотактического 1,2-ПБ методом ТГА показала, что функционализация полидиена приводит к снижению его термической устойчивости, причем с увеличением

Таблица 1. Влияние степени функционализации синдиотактического 1,2-ПБ α на характеристическую вязкость $[\eta]$ растворов хлорпроизводных полидиена в хлороформе

Содержание хлора в полимере, мас. %	$\alpha, \%$	$[\eta], \text{дл/г}$
0	0	1.97
11.1	19.5	1.84
20.9	36.8	1.72
32.1	56.5	1.21
45.2	79.6	1.05
51.9	91.4	0.70

содержания хлора в полимерном продукте температура начала его разложения ($T_{\text{н.р.}}$), являющаяся одной из характеристик термической стабильности полимеров, заметно снижается. Температура начала разложения хлорированного 1,2-ПБ с содержанием хлора до 32% выше, чем супензионного ПВХ. Деструкция модифицированного 1,2-ПБ с содержанием хлора более 40% начинается уже при температуре около 100°C, т.е. термостабильность таких модификаторов ниже, чем термостабильность ПВХ, температура начала разложения которого по данным ТГА ~180°C (табл. 2).

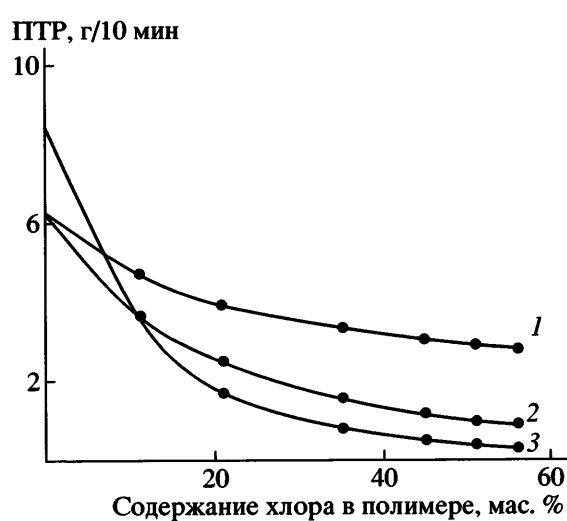


Рис. 1. Зависимость ПТР хлорированного синдиотактического 1,2-ПБ при 140°C от содержания хлора в полимере при нагрузке 49 (1, 2) и 69 Н (3). Содержание стабилизатора 1 мас. % (1, 2, 3 – без стабилизатора).

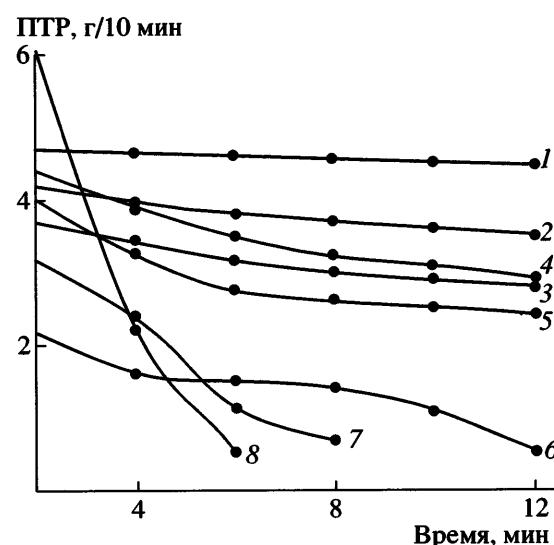


Рис. 2. Влияние продолжительности предварительной термической экспозиции полимера на ПТР хлорированного 1,2-ПБ при нагрузке 49 Н и температуре 140 (1–6), 150 (7) и 160°C (8). Содержание хлора в полимере 11.1 (1, 4), 20.9 (2, 5) и 35.1 (3, 6–8); содержание стабилизатора 1 мас. % (1–3), 4–8 – без стабилизатора.

Таблица 2. Термостабильность хлорпроизводных синдиотактического 1,2-ПБ, найденная методами ТГА ($T_{\text{н.р.}}$) и "конго-рот" (τ)

Полимер	Содержание хлора $w(\text{Cl})$, мас. %	$T_{\text{н.р.}}, ^\circ\text{C}$	τ , мин (175°C)
Синдиотактический 1,2-ПБ	—	290	—
Хлорированный 1,2-ПБ	7.1	224	2.0
	16.2	217	1.5
	32.1	195	1.2
	42.4	100	1.0
	51.6	91	0.9
	56.3	80	0.8
Хлорированный 1,2-ПБ, стабилизованный*	56.3	—	7.2
ПВХ марки С-70	56.8	183	3.0

* Стабилизатор – трехосновной сульфат свинца, содержание в полимере 2 мас. %.

Деструкция хлорированного синдиотактического 1,2-ПБ, как и деструкция гомо- и сополимеров винилхлорида, обусловлена в первую очередь протеканием процессов дегидрохлорирования макромолекул: при термической экспозиции хлорпроизводных 1,2-полидиена наблюдается

эlimинирование хлористого водорода из полимера. Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что термическая стабильность хлорпроизводных синдиотактического 1,2-ПБ при 175°C на воздухе по показателю "время до начала выделения из полимера свободного HCl" τ уменьшается с увеличением содержания хлора в макрочепях (табл. 2). По этому параметру все полученные образцы хлорированного синдиотактического 1,2-ПБ уступают ПВХ (табл. 2), в том числе хлорпроизводные 1,2-ПБ с существенно более низким, чем в ПВХ, содержанием хлора в макрочепях.

Для стабилизации ПВХ и других хлорсодержащих полимеров обычно используют соединения, способные, во-первых, акцептировать выделяющийся при деструкции полимера хлористый водород и, во-вторых, замещать подвижный атом хлора в макрочепях на более стабильные группировки [7]. В качестве таких термостабилизаторов, как правило, используют карбоксилаты металлов, свинецсодержащие, оловоорганические и другие подобные соединения [7]. Введение в хлорированный 1,2-ПБ термостабилизатора, например трехосновного сульфата свинца, существенно увеличивает время термостабильности полимера (рис. 2, табл. 2). Так, при введении в хлорированный 1,2-ПБ указанного термостабилизатора в количестве 2 мас. %, значение τ возрастает в 9 раз (табл. 2).

Другим следствием введения в модифицированный синдиотактический 1,2-ПБ свинцового термостабилизатора является заметное повышение стабильности расплавов полимера. Как результат, расплавы стабилизированного модификатора проявляют более высокую текучесть, чем расплавы нестабилизированного полимера (рис. 1 и 2). Следует отметить, что параметры текучести расплавов хлорпроизводных синдиотактического 1,2-ПБ имеют более высокие значения по сравнению с такими полимерными продуктами, как суспензионный ПВХ марки С-70 и С-63 (рис. 2). В этой связи было рассмотрено влияние добавок хлорированного синдиотактического 1,2-ПБ на реологические свойства ПВХ. Введение в пластифицированную ди(2-этилгексил)фталатом ПВХ-композицию хлорированного 1,2-ПБ (содержание хлора 56.3 %) в количестве 2–6 мас. ч./100 мас. ч. ПВХ заметно повышает ПТР расплавов (рис. 3) и улучшает условия переработки полимерной ком-

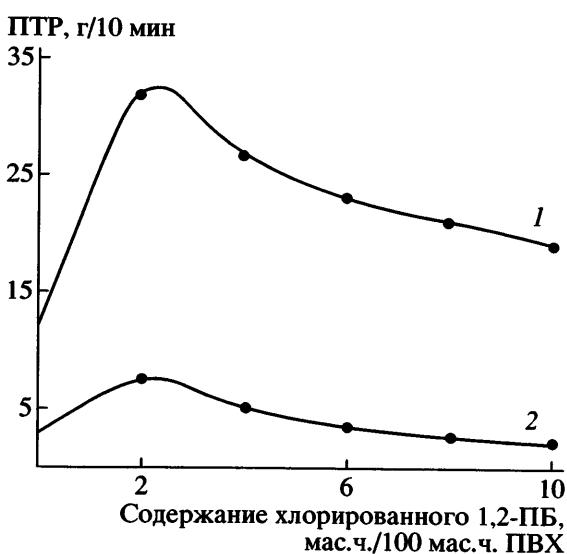


Рис. 3. Влияние хлорированного 1,2-ПБ, содержащего 56.3 мас. % хлора на ПТР (нагрузка 49 Н) пластифицированного ПВХ при 180 (1) и 190°C (2). Состав полимерной композиции, мас. ч.: ПВХ – 100, ди(2-этилгексил)фталат – 60, стабилизатор – 5.

позиции. Хлорпроизводные синдиотактического 1,2-ПБ могут быть рекомендованы для использования в составе полимерных композиций и компаундов на основе ПВХ в качестве высокомолекулярных добавок, улучшающих их реологические свойства.

Таким образом, экспериментально показана возможность получения хлорсодержащих полимерных продуктов на основе синдиотактического 1,2-ПБ за счет введения в состав макромолекул атомов хлора по двойным углерод-углеродным связям. Функционализация полидиена атомами галогена вызывает существенное изменение вязкости растворов, текучести расплава, термостабильности полимерного продукта. Важно, что модифицированный путем хлорирования синдиотактический 1,2-ПБ требует иных подходов к стабилизации, чем исходный полимерный продукт. Хлорированный синдиотактический 1,2-ПБ может представлять не только самостоятельный ин-

терес, но и рассматриваться как продукт, пригодный для модификации свойств полимерных композиций на основе ПВХ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yutaka Obata, Chikao Tosaki, Masaru Ikeyama // Polym. J. 1975. V. 7. № 2. P. 207.*
2. Ронкин Г.М. Галоидированные полимеры – основные тенденции производства и применения. М.: НИИТЭХим, 1980.
3. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
4. ГОСТ 14041-91 (ISO 182-1-90).
5. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975.
6. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. М.: Химия, 1981. Кн. 1.
7. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1979.

Chlorine Derivatives of Syndiotactic 1,2-Polybutadiene

**M. I. Abdullin*, A. B. Glazyrin*, R. N. Asfandiyarov*,
V. R. Akhmetova*, and V. N. Zaboristov****

*Bashkortostan State University,
ul. Mingazheva 100, Ufa, 450014 Bashkortostan, Russia

**OAO Efremov Plant of Synthetic Rubber,
ul. Stroitelei 2, Efremov, Tula Oblast, 301840 Russia
e-mail: PMSV@bsu.bashedu.ru

Abstract—It is shown that chlorine-containing polymeric products may be produced on the basis of the syndiotactic 1,2-polybutadiene by incorporating chlorine atoms into macromolecules via double carbon–carbon bonds. The functionalization of the polydiene with halogen atoms markedly changes the viscosity of solutions, flowability of the melt, and thermal stability of polymeric products. Chlorine derivatives of the syndiotactic 1,2-polybutadiene may be used as high-molecular-mass modifiers improving rheological properties of polymeric compounds in poly(vinyl chloride)-based polymeric composites.